

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-181319

⑤ Int.Cl.⁴C 08 G 59/50
59/62

識別記号

NJP
NJH

庁内整理番号

6561-4J
6561-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 樹脂組成物

⑰ 特 願 昭61-24499

⑱ 出 願 昭61(1986)2月6日

⑲ 発 明 者 熊 田 肇 岸和田市戎町7-25
 ⑲ 発 明 者 大 岡 正 隆 奈良市登美ヶ丘6-11-4
 ⑲ 発 明 者 阪 本 浩 奈良県生駒郡斑鳩町興留9-3-5
 ⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) カルボン酸無水基を含有し、また必要とあらばカルボキシル基を有するビニル系重合体
 (a-1)と、

1 分子中にそれぞれ少なくとも1個の上記カルボン酸無水基と反応しうる活性水素を有する基および3級アミノ基を有する化合物(a-2)とを反応させて得られる3級アミノ基含有ビニル系重合体と

(B) ポリエポキシ化合物と

(C) 1 分子中に OH 基と COOH 基を併せ有する化合物

を含んで成る樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規にして有用なる硬化性樹脂組成物に関し、さらに詳細には、特定のビニル系重合体とポリエポキシ化合物及び特定の有機カルボン酸

化合物とから成る、塗料をはじめとして接着剤やシーリング剤などにも利用可能な、常温においてすぐれた硬化性を有する樹脂組成物に関する。

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

近年、耐候性が良好な常温乾燥型塗料としてアクリルラッカーあるいはポリイソシアネート硬化型のウレタン塗料が広く使用されつつあるが、前者アクリルラッカーの場合、低価格であるという利点はあるが、架橋型塗料に比して塗膜物性が劣る。一方後者の場合にはイソシアネート化合物に起因する毒性あるいは価格の点に欠点があり、いずれも好ましいものとは言い難い。そのために新しい硬化システムの開発が望まれている。

しかるに、本発明者らは上述した如き契機に鑑みて鋭意検討した結果、特開昭59-56423、同59-142220号公報に発表された如く常温硬化性を有し、かつ高性能なる樹脂組成物を発明した。この樹脂組成物は、(A)カルボン酸無水基を含有し、また必要とあらばカルボキシル基を含有するビニル系重合体と、1 分子中にそれぞれ1個の上記カ

ルボン酸無水基と反応しうる活性水素を有する基および3級アミノ基を有する化合物とを反応させて得られる3級アミノ基含有ビニル系共重合体と、(B) ポリエポキシ化合物とを必須の成分として含んで成る常温硬化型樹脂組成物である。

この樹脂組成物は、上述した如く新規にしてかつその硬化物の物性が高性能であったが、塗料用樹脂等への実用に際し、硬化物が黄変着色することが判った。特に100℃以上で強制乾燥を行った場合、著しく着色する。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで本発明者らは問題点の解決につき鋭意検討した結果、上述した問題点を解決した硬化性樹脂組成物を完成させるに至った。

すなわち本発明は、

- (A) カルボン酸無水基を含有し、また必要とあらばカルボキシル基を含有するビニル系重合体と、
- (B) ポリエポキシ化合物と
- (C) 一分子中にOH基とCOOH基を併せ有する化合物を1種又は2種以上含んで成る硬化性樹脂組

成物を提供するものである。

リレートなどのメタクリル酸エステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのアクリル酸エステル類；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；またはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族不飽和炭化水素類；あるいは酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドンまたは塩化ビニルなどである。

そして、上記したそれぞれカルボン酸無水基を有する単量体およびカルボキシル基を有する単量体の使用量は、硬化性、耐水性および耐アルカリ性などの点から、前者が1～20重量%で、後者が0～15重量%の範囲が好ましく、他方の共重合性単量体の使用量としては99～65重量%なる範囲が好ましい。

成物を提供するものである。

ここにおいて、上記したカルボン酸無水基を含有し、また必要とあらばカルボキシル基を併せ有するビニル系重合体(a-1)とは、たとえば無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水基を有する単量体と、必要とあらば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸；マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステルもしくはイタコン酸モノアルキルエステル；または水酸基を有するビニル系単量体と無水コハク酸もしくは無水トリメット酸などの酸無水物との付加物の如き、カルボキシル基を有する単量体を用い、さらにこれら上記の各単量体と共重合性を有する他のビニル系単量体とを共重合させることにより得られる重合体を指称するものである。上記の共重合性を有する他のビニル系単量体として代表的なものを挙げればメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタク

これら前述した如き各単量体から重合体(a-1)を調製するには、公知慣用のいずれの方法によっても可能であるが、とくに溶液ラジカル重合法によるのが最も好ましく、それにはトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコール、モノメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；あるいはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤と、さらにアゾ系または過酸化化合物系の如き公知慣用の重合開始剤とを用いて常法により重合を遂行すればよい。

このさい、 α -メルカプトメチルメタクリレート、ラウリルメルカプトメチルメタクリレート、チオグリコール酸アルキルエステル、 β -メルカプトプロピオン酸の如きメルカプト系化合物や α -メチルスチレン・ダイマーなどの分子量調節剤を用いて行なうこともできる。

次に、前記したカルボン酸無水基と反応しうる活性水素を有する基(以下、活性水素含有基と略

記する。)および3級アミノ基を併有する化合物(a-2)とは、この活性水素含有基として水酸基、1級もしくは2級のアミノ基、またはチオール基の如き各基を有する化合物を指称するものであるが、それらのうちでも最も好ましい化合物としては3級アミノ基を有するアルコール類および3級アミノ基を有する1級または2級アミン類などが挙げられる。そのうち前者アミノアルコール類として代表的なものには2級アミン類とエポキシ化合物との付加物などがあるが、ここに用いられる2級アミン類として代表的なものにはジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジンなどがあるし、さらにはメチルアミン、エチルアミン、ブチルアミンの如き1級アミン類とモノもしくはポリエポキシ化合物との付加によって得られる2級アミノ基含有アミノアルコール類などがあるし、他方、エポキシ化合物の代表的なものにはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、

ドデセンオキシド、ステレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ブチルグリシジルエーテルもしくはフェニルグリシジルエーテル；またはp-tert-ブチル安息香酸グリシジルエステルもしくは「カーデュラE-10」(オランダ国シェル社製の分岐脂肪酸のグリシジルエステル)などのモノエポキシ化合物；あるいはエチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルもしくはグリセリンのトリグリシジルエーテルの如き多価アルコールのポリグリシジルエーテル類；フタル酸のジグリシジルエステル、イソフタル酸のジグリシジルエステルもしくはアジピン酸のジグリシジルエステルの如き多価カルボン酸のポリグリシジルエステル類；またはビスフェノールAないしはビスフェノールFのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂もしくはヒダントイン環含有エポキシ樹脂の如き各種エポキシ樹脂などのポリエポキシ化

物などがあるし、さらにはp-オキシ安息香酸のグリシジルエステルエーテルまたは側鎖にエポキシ基を有する各種ビニル系重合体などがある。

かかる2級アミン類とエポキシ化合物とを反応させて得られる前記3級アミノ基含有アルコール類の代表的なものにはジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ジn-プロピルアミノエタノール、ジイソプロピルアミノエタノール、ジ-tert-ブチルアミノエタノール、ジメチルアミノブタノール、ジメチルアミノヘキサノール、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)アジリジン、N,N-ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアミン、N,N-ジエチル-2-ヒドロキシプロピルアミン、トリエタノールアミンまたはトリプロパノールアミンなどがあるが、さらに当該3級アミノ基含有アルコール類としては、以上に掲げられたもののほかにも、エタノールアミン、プロパノールアミンの如きアミノアルコー

ル類と、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートの如き3級アミノ基を有する(メタ)アクリレート系単量体との付加物、あるいは該3級アミノ基含有(メタ)アクリレート系単量体と β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの如き水酸基含有単量体などとの共重合によって得られる側鎖に3級アミノ基と水酸基とを併有するビニル系重合体もまた使用できる。

別に、前記した3級アミノ基含有の1級または2級アミン類として代表的なものにはN,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミンの如きN,N-ジアルキルエチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロピレンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロピレンジアミンの如きN,N-ジアルキル-1,3-プロピレンジアミン類；またはN,N-ジメチル-1,6-ヘキサメチレンジアミン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジンの如きN-アルキルピペラジン類；あるいは上記3級アミノ基含有(メタ)アクリレート系単量体と、エチ

レンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミンまたはアンモニアなどとの付加物などがある。

硬化性などの点からすれば、とくにN,N-ジアルキルアミノエタノールやN,N-ジアルキルアミノプロピルアミンが好ましい化合物(a-2)として挙げられる。

そして、前記した化合物(a-1)と化合物(a-2)とから本発明組成物におけるベース樹脂成分たる重合体(A)を得るには、化合物(a-1)中の酸無水基の1当量に対して化合物(a-2)中の活性水素含有基が0.5~3当量程度となるような比率で両者化合物を混合し、室温から120℃程度までの温度範囲で反応させればよい。

本発明の組成物は、かくして得られる重合体(A)にポリエポキシ化合物(B)を配合せしめることにより得られるものであるが、かかるポリエポキシ化合物(B)としては、たとえばモノエポキシ化合物を除いた前記のエポキシ化合物が使用できる。

重合体(A)の固形分に対して0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。0.1重量%未満であれば黄変防止に対して効果がなく10重量%を越えて用いると硬化性に悪影響を及ぼす。

また配合する方法としては3級アミノ基含有ビニル系重合体(A)の製造時に配合されるのが好ましいが、これに限定するものでなく塗付直前に配合しても良い。

かくして得られる本発明の組成物はそのまま塗料として用いてもよいし、あるいは更に必要に応じて、顔料、溶剤、セルロースアセテートブチレート、ニトロセルロースまたはケトン樹脂、塩素化ポリオレフィン、ポリイソシアネート、ブロック化ポリイソシアネートなどの樹脂類をも配合して調製された形で塗料として用いてもよい。

本発明組成物より得られる塗料は被塗物に塗布し、常温にて1~2日間放置し、あるいは必要ならば100℃を越える温度条件下にて20~40分間乾燥させることによって十分に硬化し、物性のすぐれた塗膜を与える。

そして、これら(A)成分と(B)成分との配合比率は、硬化性の点から、重合体(A)中に含まれる3級アミノ基と未反応の酸無水物と必要により生じたカルボン酸との合計1当量に対してポリエポキシ化合物(B)中に含まれるエポキシ基が0.5~2当量となるような割合であるのが好適である。

次に必須成分である1分子中にOH基とCOOH基を併せ有する化合物(C)の代表的なものには、次の様なものがある。

グリコール酸、乳酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、2-ヒドロキシプロピオン酸、 α -ヒドロキシイソカプロン酸、 β,β,β -トリクロロ乳酸、無水乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、 α -メチルリンゴ酸、酒石酸、クエン酸、タルトロン酸、テトラヒドロキシコハク酸、 β -ヒドロキシグルタル酸、ヒドロキシマロン酸等及びその誘導体などがあげられる。以上に掲げた化合物のうち価格等の面から特に、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等が好ましい。これらの化合物(C)の使用量としては、3級アミノ基含有ビニル系

このようにして本発明組成物から得られる塗料はクリヤー塗料として使用した場合に、塗膜の着色も殆んどなく、ウレタン塗料に比して著しく安価でもあるし、しかもウレタン塗料においてはしばしば問題となっている毒性の懸念もない。

したがって、本発明組成物は従来のウレタン塗料が使用されている自動車補修、木工、建材あるいはプラスチックなどの各種の用途に有効に使用できる。

また、本発明組成物は単に上述したような塗料のみに限られずに接着剤またはシーリング剤などの用途にも使用できる。

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、特に断りのない限り、部および%はすべて重量基準であるものとする。
参考例1〔重合体(A)溶液の調製例〕

温度計、攪拌装置、滴下漏斗、窒素導入管および冷却管を備えた反応器に、トルエンの300部および酢酸ブチルの400部を仕込んで窒素雰囲気下に110℃に昇温した。次いで、スチレン

200部、メチルメタクリレート300部、*n*-ブチルメタクリレート300部、*n*-ブチルアクリレート130部、アクリル酸30部、無水マレイン酸40部、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)10部、*t*-ブチルパーオキシオクトエート(TBPO)10部、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート(TBPB)5部およびトルエン300部から成る混合物を3時間に亘って滴下し、しかるのち同温度に15時間保持して反応を続行させ、不揮発分(NV)が50%で数平均分子量(\bar{M}_n)が10,000なる酸無水基とカルボキシル基とを有するビニル系重合体(a-1)の溶液を得た。以下、これをビニル系重合体(a-1-1)と略記する。

次いで、この重合体溶液を70℃に降温したのち、これにN,N-ジメチルアミノエタノールの40部を添加してから同温度に5時間保持し、さらに*n*-ブタノールの270部を加えてNVが45%で、ガードナーカラーが1以下なる重合体の溶液を得た。

以下、これを重合体(A-1)と略記するが、

ちN,N-ジエチルアミノエタノールの40部を添加してから同温度に5時間保持し、さらに*n*-ブタノールの270部を添加してNVが45%で、ガードナーカラーが1以下なる重合体の溶液を得た。以下、これを重合体(A-3)と略記するが、この重合体(A-3)についてIRスペクトル分析により求めた酸無水基の反応率は85%であった。

参考例4(同上)

参考例1で得られた酸無水基とカルボキシル基とを有するビニル系重合体(a-1-1)溶液の1,000部を窒素気流下に80℃に昇温してN,N-ジメチルアミノプロピルアミンの20部を添加し、同温度に3時間保持して反応を続行させたのち、*n*-ブタノールの135部を加えてNVが45%でガードナーカラーが1以下なる重合体(A)の溶液を得た。以下、これを重合体(A-4)と略記する。

参考例5(同上)

参考例1で用いたビニル系単量体混合物および重合開始剤をそれぞれスチレン200部、メチル

この重合体(A-1)についてIRスペクトル分析により求めた酸無水基の反応率は88%であった。

参考例2(同上)

無水マレイン酸の代わりに同量の無水イタコン酸を用いるように変更した以外は、参考例1と同様にしてNVが45%でガードナーカラーが1以下なるカルボキシル基と3級アミノ基とを有する重合体〔以下、これを重合体(A-2)と略記する。〕の溶液を得た。

参考例3(同上)

共重合さすべき単量体としてスチレンの200部、メチルメタクリレートの250部、*n*-ブチルメタクリレートの340部、*n*-ブチルアクリレートの130部、メタクリル酸の50部および無水マレイン酸の30部を使用するように変更した以外は、参考例1と同様にして酸無水基とカルボキシル基とを有するビニル系重合体(a-1)の溶液を得た。

次いで、この重合体溶液を70℃に降温したの

メタクリレート300部、*n*-ブチルメタクリレート300部、*n*-ブチルアクリレート160部、無水マレイン酸40部およびアゾビスイソブチロニトリル10部、*t*-ブチルパーオクトエート10部、*t*-ブチルパーベンゾエート3部に代えて用いる以外は参考例1と同様の操作を繰返してNVが45%でかつガードナーカラーが1以下であるビニル系重合体の溶液を得た。

以下これを重合体(A-5)と略記する。

各参考例で得られた重合体溶液(A)とポリエポキシ化合物(B)と1分子中にOH基とCOOH基を併せ有する化合物を第1表に示される配合組成比でクリアー塗料を調製し、トルエン/*n*-ブタノール=70/30(重量比)なる混合溶剤でスプレー可能な粘度まで希釈し、磷酸亜鉛処理鋼板に膜厚約40μmとなるようにスプレー塗装した。

塗装鋼板は、120℃、10分焼付して硬化塗膜を得た。

第 一 表

| | | 実 施 例 | | | | | 比 較 例 | | | |
|----------------------------|---|---------------|------|------|------|-----|-------|-----|---------------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| (A) 3級アミノ基含有 ビニル系重合体 | 重合体(A-1)溶液 重合体(A-2) # # (A-3) # # (A-4) # # (A-5) ♪ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (B) ポリエポキシ 化合物 | グリセリンポリグリシジル エーテル (エポキシ当量=145) ジグリセリンポリグリシジル エーテル (エポキシ当量=155) | 7.7 | 7.6 | 8.1 | 7.7 | 5.5 | 7.7 | 5.5 | 7.7 | 7.7 |
| (C) OH基COO基 含有化合物 | 乳 酸 酒 石 酸 リ ン ゴ 酸 | 0.9 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.9 | | | 0.02 | 5.8 |
| 物 性 | エリクセン値 耐衝撃値(500g×cm) (1/2インチφ) 着色度(Δb値) | H >7 50 | | | | | | | H >7 50 | |
| クリアー塗料の可使時間(時間)・1 | | 28 | 25 | 20 | 22 | 29 | 29 | 29 | 28 | >72*2 |

表中、配合組成比を示す各数字は「部」を意味する。

- ・1 NVが40多なるクリアー塗料を25℃に保持したさいのゲル化に至るまでの時間を示した。
- ・2 72時間でもゲル化せず硬化性に問題がある。

〔発明の効果〕

第1表の結果からも明らかなように、本発明の組成物から調製された塗料は優れた物性ならびに殆んど黄変着色しない塗膜を与えるものである。

ここで塗膜の着色度(Δb値)は予め塗布しておいた白色のウレタン塗膜の上に、前記それぞれのクリアー塗料を前記と同様の方法により塗布し、次いで80℃・30分間強制乾燥させたのちに塗膜の黄変度を測定し、ウレタン塗膜単独との黄変度の差(Δb値)を調べることによって評価したものであり、このΔb値が小さい程塗膜の着色が少ないことを意味するものである。

代理人弁理士 高 橋 勝 利